

XI.2.4 Limes großer Volumina

Die thermodynamischen Zustandsgrößen (XI.30)–(XI.31) bzw. (XI.40)–(XI.43) hängen vom Ein-Teilchen-Zustand a nur über dessen Energie ε_a ab. Somit lohnt es sich, die Verteilung dieser Energie zu charakterisieren. Für freie Teilchen in einem makroskopischen Kasten mit dem Volumen \mathcal{V} hängt die entsprechende Zustandsdichte nur vom Teilchenspin und von \mathcal{V} ab.

XI.2.4 a Zustandsdichte. Fermi–Dirac und Bose–Einstein-Verteilungen

Zur Charakterisierung der Verteilung der Ein-Teilchen-Energieniveaus wird eine *Zustandsdichte* $\mathcal{D}(\varepsilon)$ eingeführt. Diese ist so definiert, dass $\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$ die Anzahl der Ein-Teilchen-Zustände angibt, deren Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ ist. Genauer definiert man

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \sum_a \delta(\varepsilon - \varepsilon_a). \quad (\text{XI.44})$$

Dann gilt für jede beliebige Funktion \mathcal{F}_ε der Energie die Gleichung

$$\sum_a \mathcal{F}_\varepsilon(\varepsilon_a) = \int \mathcal{F}_\varepsilon(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (\text{XI.45})$$

Beispielsweise werden die innere Energie (XI.31) und die mittlere Teilchenzahl (XI.32) jeweils zu

$$U = \int f(\varepsilon) \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{XI.46})$$

$$\langle N \rangle = \int f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{XI.47})$$

wobei die Verteilungsdichte $f(\varepsilon)$ durch

$$f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} \pm 1} \quad (\text{XI.48})$$

mit dem oberen bzw. unteren Vorzeichen für Fermionen bzw. Bosonen definiert ist, entsprechend der mittleren Besetzungszahl (XI.35).

Im ersteren Fall handelt es sich um die in Abb. XI.1 dargestellte *Fermi–Dirac-Verteilung*

$$f^{(\text{F})}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} + 1}. \quad (\text{XI.49})$$

Für Bosonen wird die entsprechende Dichte (Abb. XI.2) *Bose–Einstein-Verteilung* genannt

$$f^{(\text{B})}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} - 1}. \quad (\text{XI.50})$$

Bemerkung: Die Fermi–Dirac oder Bose–Einstein-Verteilung (XI.49)–(XI.50) und die Zustandsdichte (XI.44) sind unterschiedlicher Natur. Während $\mathcal{D}(\varepsilon)$ die quantenmechanischen Eigenschaften des Systems, und zwar das Spektrum der Schrödinger-Gleichung für ein einziges Teilchen, charakterisiert, spiegeln dagegen $f^{(\text{F})}(\varepsilon)$ oder $f^{(\text{B})}(\varepsilon)$ die statistischen Eigenschaften der Teilchen wider.

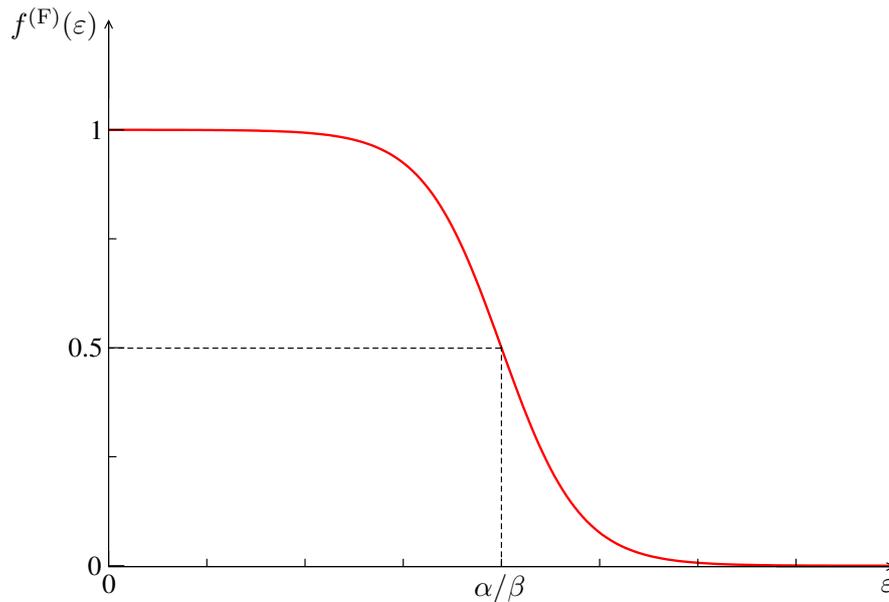


Abbildung XI.1 – Fermi-Dirac-Verteilung.

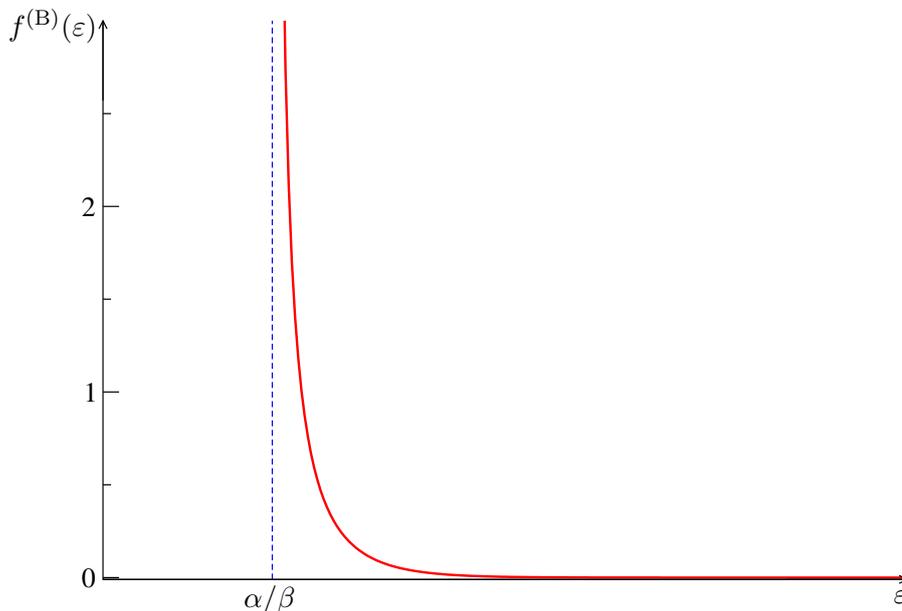


Abbildung XI.2 – Bose-Einstein-Verteilung

XI.2.4b Zustandsdichte eines freien Teilchens im Limes großer Volumina

Ein freies Teilchen mit der Masse m und dem Spin s sei eingeschlossen in einem quaderförmigen Volumen $\mathcal{V} = L_x L_y L_z$. Der zugehörige Hamilton-Operator lautet

$$\hat{h} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V_\infty(\vec{r}),$$

wobei das Kastenpotential $V_\infty(\vec{r})$ die Bewegung des Teilchens auf dem Volumen \mathcal{V} beschränkt. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung, die an den Wänden des Volumens verschwinden, sind

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C \sin \frac{p_x x}{\hbar} \sin \frac{p_y y}{\hbar} \sin \frac{p_z z}{\hbar}, \quad (\text{XI.51a})$$

wobei der Spinanteil weggelassen wurde. Dabei ist $C = \sqrt{8/\mathcal{V}}$ eine im Folgenden unwesentliche Normierungskonstante, während die Komponenten von $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ der Form

$$p_x = \frac{\pi \hbar}{L_x} n_x, \quad p_y = \frac{\pi \hbar}{L_y} n_y, \quad p_z = \frac{\pi \hbar}{L_z} n_z, \quad (\text{XI.51b})$$

mit drei positiven ganzen Zahlen n_x, n_y, n_z sind. Die Eigenenergie für den Zustand $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ ist

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (\text{XI.51c})$$

Dem Ortsanteil (XI.51a) können $2s+1$ linear unabhängige Eigenzustände assoziiert werden, entsprechend den möglichen Projektionen $\hbar\sigma$ des Spins mit $\sigma = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ auf einer gegebenen Achse. Somit trägt jeder Wert \vec{p} des Impulses $(2s+1)$ -mal zur Summe über Zustände bei:

$$\sum_a \mathcal{F}_\varepsilon(\varepsilon_a) = (2s+1) \sum_{\vec{p}} \mathcal{F}_\varepsilon \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right) = (2s+1) \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \mathcal{F}_\varepsilon \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right] \right).$$

Wenn L_x, L_y, L_z groß werden, während \mathcal{F} eine langsam variierende Funktion ist, darf man die Summe als ein Integral umschreiben. Tatsächlich wird das Intervall $\pi\hbar/L_x$ zwischen zwei sukzessiven Werten von p_x so klein, dass das Ersetzen

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} \mathcal{F}_p \left(\frac{\pi\hbar}{L_x} n_x \right) \rightarrow \frac{L_x}{\pi\hbar} \int_0^{\infty} \mathcal{F}_p(p_x) dp_x$$

für eine gegebene Funktion \mathcal{F}_p dem Ersetzen einer Riemann^(bi)-Summe durch das entsprechende Integral entspricht. In drei Dimensionen lautet dies

$$\sum_a \mathcal{F}_\varepsilon(\varepsilon_a) \rightarrow (2s+1) \frac{\mathcal{V}}{(\pi\hbar)^3} \int_{\mathcal{O}} \mathcal{F}_\varepsilon \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right) d^3\vec{p},$$

wobei \mathcal{O} den 1. Oktanten $p_x \geq 0, p_y \geq 0, p_z \geq 0$ im Impulsraum bezeichnet. Da das Integrand gerade in p_x ist, ist das Integral über p_x von 0 bis ∞ gleich der Hälfte des Integrals über $p_x \in \mathbb{R}$. Das gleiche gilt auch für die zwei anderen Richtungen, so dass das Integral über den 1. Oktanten gleich $1/8$ mal dem Integral über den ganzen Impulsraum ist

$$\sum_a \mathcal{F}_\varepsilon(\varepsilon_a) \rightarrow (2s+1) \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathcal{F}_\varepsilon \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right) d^3\vec{p}. \quad (\text{XI.52})$$

Das Integral kann dann einfach durch eine Transformation in Kugelkoordinaten gefolgt durch eine Substitution des Impulsbetrags durch die kinetische Energie berechnet werden:

$$\int \mathcal{F}_\varepsilon \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right) d^3\vec{p} = 4\pi \int_0^{\infty} \mathcal{F}_\varepsilon \left(\frac{p^2}{2m} \right) p^2 dp = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{2} \int_0^{\infty} \mathcal{F}_\varepsilon(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Mit Gl. (XI.45) und (XI.52) führt die letztere Gleichung zur Zustandsdichte

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = (2s+1) \mathcal{V} \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \Theta(\varepsilon), \quad (\text{XI.53})$$

mit der Heaviside^(bj)-Funktion $\Theta(\varepsilon)$.

Die Zustandsdichte $\mathcal{D}(\varepsilon)$ ist proportional zum Volumen \mathcal{V} . Dann ist es auch der Fall der inneren Energie (XI.46) und der Teilchenzahl (XI.47), die somit extensive Größen sind, wie zu erwarten war.

Bemerkungen:

* Statt „stationärer Randbedingungen“ $\Psi_{\vec{p}}(L_x, y, z) = \Psi_{\vec{p}}(0, y, z) = 0$ usw. zu benutzen, hätte man Born^(bk)-von Kármán^(bl)-Randbedingungen

$$\Psi_{\vec{p}}(x + L_x, y, z) = \Psi_{\vec{p}}(x, y + L_y, z) = \Psi_{\vec{p}}(x, y, z + L_z) = \Psi_{\vec{p}}(x, y, z)$$

annehmen können. Die entsprechenden Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind dann

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C' e^{ip_x x/\hbar} e^{ip_y y/\hbar} e^{ip_z z/\hbar}, \quad (\text{XI.54a})$$

^(bi)B. RIEMANN, 1826–1866 ^(bj)O. HEAVISIDE, 1850–1925 ^(bk)M. BORN 1882–1970 ^(bl)T. VON KÁRMÁN, 1881–1963

mit $C' = \sqrt{1/\mathcal{V}}$. In diesem Fall werden die Komponenten von $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ gegeben durch

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x}n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y}n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z}n_z \quad (\text{XI.54b})$$

mit drei beliebigen ganzen Zahlen n_x, n_y, n_z , entsprechend der Eigenenergie

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (\text{XI.54c})$$

Der Abstand zwischen zwei sukzessiven Werten von p_x, p_y oder p_z ist zwar zweimal größer als im Fall stationärer Randbedingungen, entsprechend einem achtmal größeren Volumen $8 \times (\pi\hbar)^3/\mathcal{V}$ besetzt durch jeden Eigenzustand im Impulsraum. Da die Zahlen n_x, n_y, n_z positiv oder negativ sein können, entspricht aber die Summe über diese Zahlen dem ganzen Impulsraum, statt nur dessen ersten Oktanten, d.h. die ganzen Zustände mit einer Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ besetzen ein ebenfalls achtmal größeres Volumen als früher. Insgesamt gilt also wieder das Ersetzen (XI.52) und somit die Zustandsdichte (XI.53).

* Die obige Berechnung mit periodischen Randbedingungen und einem Integral über den ganzen Impulsraum liefert eine nützliche Gedächtnisstütze, indem man die Dichte $\mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p})$, die die Anzahl $\mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p}$ der Zustände mit einem Impuls zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d^3\vec{p}$ gibt, einführt. Dann gilt für eine ausreichend reguläre Funktion \mathcal{F} das Ersetzen

$$\sum_{\vec{p}} \mathcal{F}(\vec{p}) \rightarrow \int \mathcal{F}(\vec{p}) \mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p} \quad \text{mit} \quad \mathcal{D}_{\vec{p}}(\vec{p}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (\text{XI.55})$$

woraus die Summe über Zustände, d.h. über Impulse und Spins, einfach folgt:

$$\begin{aligned} \sum_a \mathcal{F}(\varepsilon_a) &= \sum_{\vec{p}, \sigma} \mathcal{F}(\varepsilon_{\vec{p}}) = (2s+1) \int \mathcal{F}(\varepsilon_{\vec{p}}) \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} d^3\vec{p} \\ &= (2s+1) \frac{\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \mathcal{F}\left(\frac{p^2}{2m}\right) 4\pi p^2 dp = (2s+1) \mathcal{V} \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \mathcal{F}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \end{aligned}$$

entsprechend wieder der Zustandsdichte (XI.53).

* Die Zustandsdichte $\mathcal{D}(\varepsilon)$ hängt von der Dimension des Raums ab, sowie von der relativistischen Natur der Teilchen — für relativistische Teilchen lautet die Beziehung zwischen Energie und Impuls $\varepsilon_{\vec{p}} = (\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$ statt $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$.

Beispielsweise gilt für nicht-relativistische Teilchen in 2 Dimensionen

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = (2s+1) \mathcal{V} \frac{m}{2\pi\hbar^2} \Theta(\varepsilon), \quad (\text{XI.56})$$

und in einer Dimension

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = (2s+1) \mathcal{V} \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \Theta(\varepsilon). \quad (\text{XI.57})$$

In § XI.4.2 b) wird die Zustandsdichte von masselosen (und daher relativistischen) Teilchen in 3 Raumdimensionen berechnet.